

PC* 2025/ 2026

*Bellevue***DS de chimie 1 – 26 Septembre 2025**

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre .

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

▪Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, **résultats encadrés** ,rappel des numéros de questions , espace entre 2 réponses pour aérer la copie .

☞ **Le non respect de ces consignes de présentation entraînera l'absence de correction et d'évaluation de la copie .**

Le sujet est composé de trois parties totalement indépendantes et à l'intérieur de chaque partie , les sous parties sont également indépendantes

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions sont indiquées à la fin de chaque partie .

Première partie : Atomistique

L'IRM est une technique de diagnostic médical qui fournit des images des organes du corps humain. Les premières images chez l'homme ont été réalisées en 1979. Cet outil médical est fondé sur le principe de la RMN du proton des molécules d'eau de l'organisme.

En IRM, l'intensité du signal est souvent insuffisante pour observer une différence entre tissus sains et tissus malades. Afin de rendre le diagnostic plus aisé, on administre au patient des agents de contraste.

Les agents de contraste utilisés sont des complexes de gadolinium. Le gadolinium est un lanthanide et son numéro atomique vaut $Z=64$. Les premiers agents de contraste ont été introduits aux Etats-Unis et en France en 1988. Il s'agit du :

- Gadopentétate de diméglumine $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (Magnevist®, Allemagne)
- Gadotérate de méglumine $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (Dotarem®, France)

La configuration électronique du gadolinium à l'état atomique est : $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$. Les tableaux 1 et 2 de l'annexe 1 consignent respectivement les énergies des orbitales de valence du gadolinium, et les énergies d'ionisation successives de cet élément.

Q1.Après avoir énoncé la règle de Kleschkowski , indiquer si la configuration indiquée ci-dessus la vérifie .

Q2. Indiquer le bloc de la classification dans lequel se trouve le gadolinium ainsi que sa position dans ce bloc .

Q3. Comparer l'énergie de l'orbitale 6s du gadolinium à l'énergie de l'orbitale 6s de l'hydrogène . Déterminer la longueur d'onde de la raie sur le spectre d'émission de l'hydrogène associée à un retour vers l'état fondamental à partir de l'état excité décrit par l'orbitale 6s .

Q4. Indiquer les degrés d'oxydation possibles pour le gadolinium .

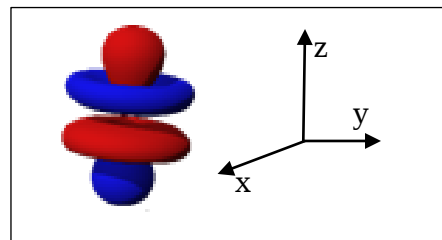
Q5. Le degré d'oxydation stable du gadolinium est le degré +III. A l'aide du tableau 1, donner, en justifiant, la configuration électronique des ions Gd^{3+} .

Q6. Interpréter les valeurs du tableau 2, et justifier la stabilité du degré +III d'oxydation du gadolinium.

Q7. Pour qu'un agent de contraste d'IRM soit efficace, il est important qu'il soit porteur d'un spin élevé. Donner la valeur du spin total des ions Gd^{3+} , puis montrer que le gadolinium est le meilleur choix de métal pour fabriquer un agent de contraste d'IRM.

La représentation conventionnelle d'une orbitale 4f est indiquée ci-contre :

Q8. Indiquer quels sont les nombres quantiques qui peuvent lui être associés et donner une interprétation physique de la représentation conventionnelle.



Q9. Cette orbitale présente-t-elle des plans nodaux ? un axe de symétrie de révolution ? Indiquer au moins un plan de symétrie et un plan d'antisymétrie pour cette orbitale.

Annexe 1 :

Energie des orbitales de valence.

Orbitale	6s	4f	5d	6p
Energie (en eV)	-22	-59	-28	-17

tableau 1 : énergies des orbitales de valence du gadolinium en eV.

Energie d'ionisation

Energie (en kJ.mol ⁻¹)	1 ^{ère} ionisation (I ₁)	2 ^{ème} ionisation (I ₂)	3 ^{ème} ionisation (I ₃)	4 ^{ème} ionisation (I ₄)	I ₁ + I ₂ + I ₃
Gd	593	1167	1990	4250	3750

L'énergie de 1^{ère} ionisation (I₁) d'un élément X est l'énergie nécessaire pour arracher à l'état gazeux, un premier électron de l'atome X. Elle est associée à la transformation : $X_{(g)} \rightarrow X_{(g)}^{+} + e$

L'énergie de n^{ième} ionisation (I_n) est l'énergie nécessaire pour arracher à l'état gazeux, le n^{ième} électron à partir de $X^{(n-1)+}$. Elle est associée à la transformation : $X^{(n-1)+}_{(g)} \rightarrow X^{n+}_{(g)} + e$

Données :

Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

Célérité de la lumière dans le vide : $C = 2,998 \cdot 10^8$ ms⁻¹

Charge élémentaire $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

Deuxième partie : Solutions aqueuses**Exercice 1 :**

Lors de l'étude du fonctionnement d'un accumulateur au plomb se pose la question de la solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique.

Donnée **Produit de solubilité : $K_s(\text{PbSO}_4(\text{s})) = 1,6 \cdot 10^{-8}$**

Q10. Prévoir si cette solubilité est inférieure ou supérieure à la solubilité s_{eau} du sulfate de plomb dans l'eau. Justifier.

Q11. On suppose dans cette question que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont fortes.

Exprimer et évaluer la solubilité s du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q12. En réalité la première acidité de l'acide sulfurique est forte mais la deuxième est caractérisée par une constante d'acidité $K_a = 10^{-2}$.

Proposer alors une nouvelle estimation de la solubilité s du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en précisant les approximations éventuelles.

Titrage d'un acide aminé contenu dans un complément alimentaire

La glycine ou acide 2-aminoéthanoïque est un acide aminé connu pour activer le glutathion, un puissant antioxydant qui permet une meilleure adaptation au stress. La glycine est solide à température ambiante et est très soluble dans l'eau.

Q13. Tracer le diagramme de prédominance de la glycine en fonction du pH. Représenter une formule topologique de la forme prédominante de la glycine pour chaque domaine.

Par la suite, on notera GH la forme de la glycine prédominante à $\text{pH} = 7$.

Afin de déterminer la teneur en glycine d'un complément alimentaire commercial affichant « glycine pure à 98 % », un comprimé de 500 mg est dissout dans une fiole jaugée de 100 mL complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée S_0 . Un volume de 20,0 mL de la solution S_0 est prélevé, auquel est ajouté un volume de 20 mL d'une solution de nitrate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $2\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution, notée S , est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^{+}(\text{aq})$; $\text{HO}^{-}(\text{aq})$) à la concentration $1,0030 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (incertitude-type associée $u(C) = 0,0010 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Le titrage est suivi par pH-métrie.

La courbe donnant l'évolution du pH est présentée sur la figure 19. Les expériences sont menées à 298 K.

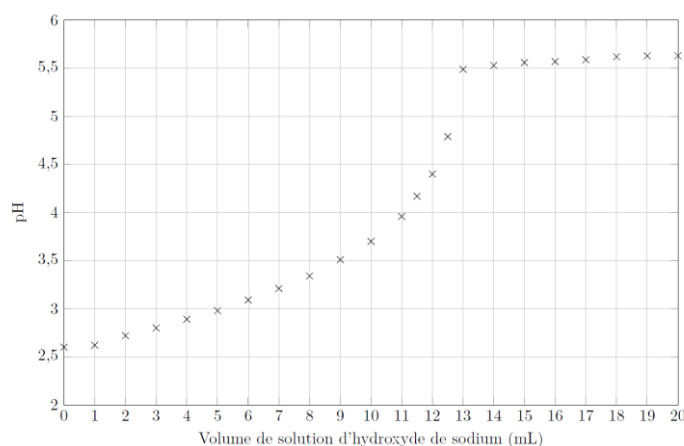


Figure 19 – Évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium.
Coordonnées du point anguleux ($V = 13,0 \text{ mL}$; $\text{pH} = 5,49$)

Q14. Déterminer une valeur du pH de la solution S_0 à 298 K. Expliquer la non-pertinence d'un titrage direct de la glycine $\text{GH}(\text{aq})$ contenue dans la solution S_0 par la solution d'hydroxyde de sodium.

Lors de l'ajout de la solution de nitrate de cuivre (II), les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ forment avec la glycine $\text{GH}(\text{aq})$ un complexe de formule $\text{Cu}(\text{G})_2(\text{aq})$.

Q15. Donner l'équation de la réaction modélisant la formation du complexe $\text{Cu}(\text{G})_2(\text{aq})$.

L'excès d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et la formation du complexe $\text{Cu}(\text{G})_2(\text{aq})$ conduisent à un abaissement du pH permettant de pouvoir considérer la formation de ce complexe comme quantitative.

Q16. Écrire alors l'équation de la réaction support de ce titrage suivi sur la figure 19. Proposer une interprétation au point anguleux observé sur cette courbe de suivi par pH-métrie.

Q17. Justifier l'ajout de nitrate de cuivre (II) pour une meilleure détection de l'équivalence.

La manipulation a été réalisée plusieurs fois dans des conditions de répétabilité. L'exploitation des résultats a permis de déterminer l'incertitude-type associée à la lecture du volume équivalent : $V_e = 12,988 \text{ mL}$ et $u(V_e) = 0,054 \text{ mL}$.

Q18. Déterminer la masse de glycine dans un comprimé, assortie d'une estimation de son incertitude-type. On négligera les incertitudes liées à l'utilisation de la verrerie de précision.

Les informations extraites de la notice du complément alimentaire permettent de conclure qu'un comprimé de 500 mg contient 98 % en masse de glycine avec une incertitude-type estimée à 3 mg.

Q19. Vérifier la compatibilité de la mesure de la masse de glycine dans un comprimé avec ce qui est indiqué sur la notice du complément alimentaire.

Constantes thermodynamiques d'équilibre à 298 K

Constantes d'acidité :

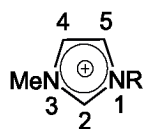
- Glycine $\text{GH}_2^+(\text{aq}) / \text{GH}(\text{aq})$ $\text{pK}_{a1} = 2,2$ $\text{GH}(\text{aq}) / \text{G}^-(\text{aq})$ $\text{pK}_{a2} = 9,6$

Constante de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ $\text{pK}_s = 19$

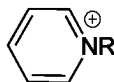
-Masse molaire de la glycine GH 75 g mol^{-1}

Dosage dans les liquides ioniques

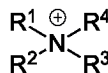
Les liquides ioniques constituent une classe de sels organiques ayant la particularité de présenter une température de fusion inférieure à 100°C . Leurs structures peuvent être extrêmement variées mais les cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium, N-alkylpyridinium, tétraalkylammonium ou tétraalkylphosphonium sont les plus fréquemment décrits, associés à des anions organiques ou inorganiques tels que des hexafluorophosphate (PF_6^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), trifluoroéthanoate (CF_3CO_2^-), éthanoate, nitrate, ou halogénures.



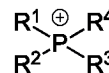
1-alkyl-3-méthylimidazolium



N-alkylpyridinium



tétraalkylammonium



tétraalkylphosphonium

R, R^1 , R^2 , R^3 et R^4 : groupes alkyles

Des centaines de liquides ioniques ont ainsi été décrits, et la gamme des températures de fusion, initialement restreinte, s'est considérablement étendue. Ainsi, des sels ayant une température de fusion pouvant descendre jusqu'à -96°C ont été récemment découverts.

Au cours des dernières années, leurs applications se sont multipliées dans des domaines aussi variés que les industries chimique et pharmaceutique, la purification et le traitement des gaz ou encore en tant qu'électrolyte remplaçant l'eau dans les piles électrochimiques. D'un point de vue synthétique, leur caractère ininflammable et leur très faible pression de vapeur saturante font d'eux des candidats de choix pour le remplacement des solvants organiques classiques volatils, toxiques et présentant des risques d'explosion.

Dosage des ions halogénures

Lors de la synthèse des liquides ioniques, il arrive qu'un échange d'anion soit effectué. Il peut être alors nécessaire de connaître la quantité résiduelle d'ions halogénures. Quantitativement, les ions chlorure sont dosés dans les liquides ioniques par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD. Le mode opératoire est le suivant :

à une prise d'essai de 10,0 mL du liquide ionique chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (noté $[\text{BMIM}^+, \text{Cl}^-]$) sont ajoutés 15,0 mL d'une solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, provoquant la formation d'un solide blanc qui est éliminé par filtration. Le filtrat obtenu est dosé par une solution de thiocyanate de potassium (K^+, SCN^-) à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide nitrique et en présence de quelques gouttes d'une solution de fer (III) ($(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ dans l'eau). Un volume équivalent de 17,2 mL est obtenu.

Q20. Quelle est la nature du solide blanc précipitant après ajout de la solution de nitrate d'argent ?

Q21. En supposant que les ions Ag^+ sont introduits en excès, écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. Commenter. Avec quelle verrerie la solution de nitrate d'argent doit-elle être prélevée ?

Q22. Comment l'équivalence est-elle détectée ?

Q23. En déduire la concentration molaire résiduelle en ions chlorure dans la prise d'essai.

Q24. Pourquoi est-il nécessaire de filtrer le solide blanc ? Écrire l'équation bilan de la réaction susceptible de se réaliser et calculer sa constante d'équilibre. Effectuer le titrage sans l'éliminer conduirait-il à surestimer ou sous-estimer la quantité d'ions chlorure ?

Q25. Discuter l'influence de la quantité d'indicateur coloré ajouté sur la précision du dosage.

Dosage de l'eau dans un liquide ionique

L'eau (provenant de l'atmosphère ou sous-produit de synthèse) modifie les propriétés physiques des liquides ioniques. Cet effet est particulièrement sensible sur la viscosité, ce qui peut poser de nombreux problèmes pour l'homogénéisation des réactions en solvant liquide ionique.

Une technique de dosage de l'eau, précise et reproductible, a été appliquée à ces composés. Développée en 1935 par un chimiste allemand, la méthode KARL FISCHER permet de déterminer la quantité d'eau contenue dans un échantillon quelconque et est particulièrement adaptée aux concentrations de l'ordre du ppm (partie par million).

Le réactif de KARL FISCHER est préparé de la façon suivante : dans une fiole jaugée d'un litre contenant 270 mL de pyridine anhydre ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) et 670 mL de méthanol anhydre sont dissous 45 mL de dioxyde de soufre gazeux et 85 mg de diiode solide. Après homogénéisation, un volume de 940 mL d'une solution brune fortement colorée est obtenu. Une prise d'essai de 10,0 mL du liquide ionique dont on cherche la teneur en eau est alors titrée par la solution précédente. Une expérience réalisée avec le liquide ionique $[\text{BMIM}^+, \text{PF}_6^-]$ a été menée et un volume équivalent de 14,9 mL obtenu.

Q26. Dans un premier temps on ne tient pas compte de la présence de pyridine et de méthanol. Écrire la réaction d'oxydoréduction se produisant entre l'eau de l'échantillon, le dioxyde de soufre et le diiode. Calculer sa constante d'équilibre et commenter (on ne prendra pas en compte les réactions d'hydratation des oxydes de soufre en raison de leur faible constante de vitesse).

Q27. Les espèces issues de la réaction de dosage réagissent avec la pyridine. Donner la structure des produits obtenus.

Q28. Expliquer par un calcul la manière de détecter l'équivalence. Que pourrait-on ajouter aux environs de l'équivalence afin de rendre sa détermination plus visible ?

Q29. Calculer la concentration molaire d'eau dans le liquide ionique $[\text{BMIM}^+, \text{PF}_6^-]$.

Q30. Dans la littérature, il est indiqué que le réactif de KARL FISHER est instable et doit être régulièrement étalonné avec une solution étalon d'eau dans le méthanol. Proposer une explication.

Données thermodynamiques à 298 K : Masses molaires :

Élément	H	C	N	O	S	Cl	Ag	I
Masse molaire / g.mol ⁻¹	1,0	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	107,9	126,7

Masses volumiques (en g.cm⁻³) :

Pyridine liquide anhydre	C ₅ H ₅ N	0,978
Méthanol anhydre	CH ₃ OH	0,791
Dioxyde de soufre gazeux	SO ₂	2,77.10 ⁻³

Potentiels standard d'oxydoréduction (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) :

Couple	H ⁺ (aq)/H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O(ℓ)	I ₂ (aq)/I ⁻ (aq)	SO ₃ (aq)/SO ₂ (aq)
E° / V	0,00	1,23	0,62	0,17

On prendra : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$.

Constante d'acidité : pK_a (C₅H₅NH⁺ / C₅H₅N) = 5,2

Produits de solubilité : pK_s(AgCl) = 9,75 ; pK_s(AgSCN) = 11,9

Les ions ferriques se complexent à l'ion thiocyanate selon l'équation bilan



Le complexe [Fe(SCN)]²⁺ en solution aqueuse est de couleur rouge sang .

Troisième partie : Equilibres liquide-Vapeur**Exercice 2 :**

Le naphthalène ($C_{10}H_8$) est un composé organique dont la température d'ébullition sous la pression de 1,013 bar est élevée (217,9 °C). La purification de tels composés par distillation isobare classique est souvent techniquement difficile et on envisage plutôt l'hydrodistillation.

Q31- Expliquer le principe de l'hydrodistillation d'un composé organique à point d'ébullition élevé et donner le schéma précis du montage à réaliser pour une telle opération.

Q32 - On envisage la distillation sous une pression de 1,013 bar d'un mélange d'eau et de naphthalène. Sous cette pression, le mélange bout à 97,8°C. Sachant qu'à cette température, la pression de vapeur saturante du naphthalène est de 0,033 bar, calculer le pourcentage massique de naphthalène dans le distillat.

Masse molaire de l'eau : 18 g mol^{-1} Masse molaire du naphthalène : 128 g mol^{-1}

Application de la pervaporation à l'obtention d'éthanol absolu

La synthèse industrielle de l'éthanol conduit à l'obtention d'un mélange eau-éthanol de pourcentage massique allant de 10 à 25 % en éthanol suivant le procédé de synthèse. Pour obtenir de l'éthanol commercialisable, il est nécessaire de déshydrater la solution jusqu'à obtenir deux conditionnements usuels : l'éthanol à 95 % (en masse) et l'éthanol absolu (99,7 % en masse d'éthanol minimum). Dans un premier temps nous allons nous intéresser à la déshydratation de l'éthanol par distillation (Figure 2).

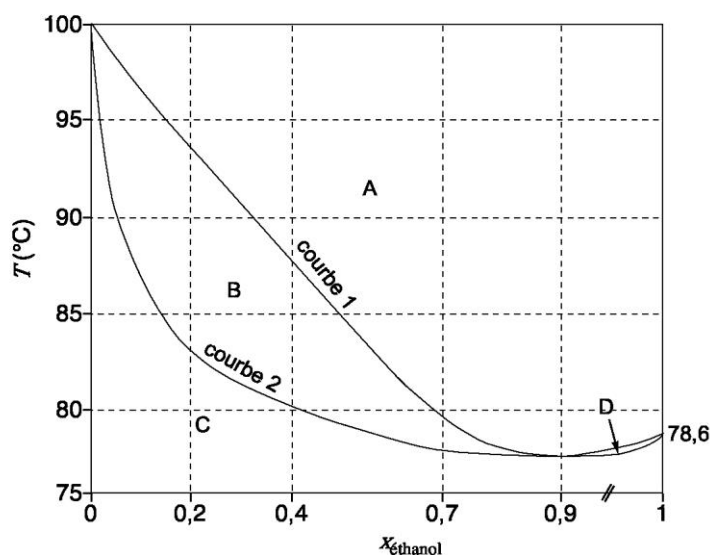


Figure 2. Diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol ($P = 1 \text{ bar}$).

Q33- Nommer les courbes et attribuer les différents domaines (Figure 2). Justifier le qualificatif « homoazéotropique » associé au mélange eau-éthanol.

Q34- Donner l'allure des courbes d'analyse thermique des mélanges de fraction molaire en éthanol ($x_{\text{éthanol}}$) de valeurs 0,10 et 0,9 en précisant les températures aux changements de pente.

Q35- Établir la formule reliant la fraction massique en éthanol ($w_{\text{éthanol}}$) à sa fraction molaire ($x_{\text{éthanol}}$).

Q36- Estimer la valeur de la fraction massique en éthanol au minimum des courbes.

Q37- La distillation fractionnée d'une solution eau-éthanol obtenue industriellement permet-elle d'obtenir de l'éthanol à 95 % en masse ou de l'éthanol absolu ? Justifier.

Afin d'évaluer l'efficacité des techniques de pervaporation et de distillation, il est courant d'utiliser un graphique commun aux deux techniques donnant l'évolution de la fraction massique w_i' d'une espèce i transférée en aval du procédé (pervaporat ou distillat respectivement) par rapport à la fraction massique w_i introduite en amont du procédé. Ces graphiques ont été tracés dans le cadre de l'élimination de l'espèce eau de mélanges eau-éthanol dans le cas d'une pervaporation et d'une distillation simple (après un unique équilibre liquide/vapeur, Figure 3).

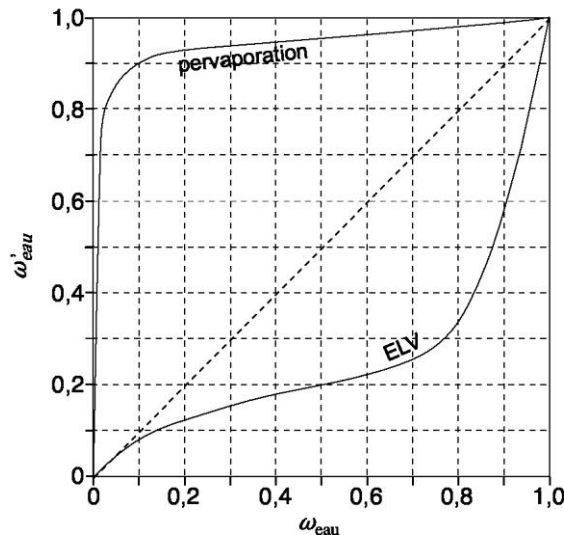


Figure 3. Fraction massique en eau w'_{eau} en sortie du dispositif dans la 1^{ère} vapeur extraite pour la distillation (courbe du bas) et dans le pervaporat pour la pervaporation (courbe du haut) en fonction de la fraction massique en eau w_{eau} dans la solution eau-éthanol initiale.

Q38- Par les informations qu'elle apporte, à quelle courbe du diagramme binaire eau-éthanol s'apparente la courbe ELV (Équilibre Liquide-Vapeur, Figure 3) ?

Q39 - Déterminer la fraction massique en éthanol $w'_{\text{éthanol}(1)}$ de la première vapeur issue de la distillation d'une solution initiale à 25 % en éthanol.

À partir de la courbe ELV (Figure 3), il est aussi possible de suivre la composition de la vapeur lors d'équilibres liquide/vapeur successifs dans une colonne à distiller.

Q40- En considérant que la vapeur de composition $w'_{\text{éthanol}(1)}$ précédente se recondense et qu'un nouvel équilibre liquide/vapeur s'établit dans la colonne, déterminer la fraction massique $w'_{\text{éthanol}(2)}$ en éthanol de cette nouvelle vapeur.

Q41- Une opération similaire peut-être réalisée en plusieurs fois jusqu'à ce que le système atteigne l'homoazéotrope. En faisant appel aux caractéristiques d'un homoazéotrope, indiquer comment retrouver sa composition massique sur le graphique (Figure 3).

Pour une même solution eau-éthanol initiale à 25 % en éthanol, la pervaporation donne un résultat différent de la distillation.

Q42- À partir du graphique (Figure 3), montrer qualitativement que la pervaporation permet d'éliminer plus efficacement l'eau du mélange considéré que la distillation.

Q43- À partir de la Figure 4, déterminer le débit en entrée $D_{m,i}$ et le débit du pervaporat $D_{m,perm}$ qui ont été nécessaires pour obtenir les fractions massiques affichées.

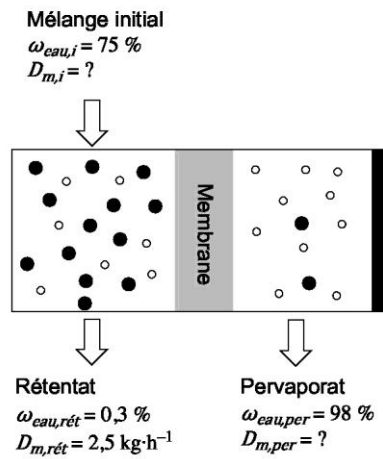


Figure 4. Caractéristiques en débit massique (D_m) et fraction massique de la pervaporation d'un mélange eau-éthanol.

Q44 - Conclure quant à la composition de l'éthanol commercialisable par pervaporation de la solution initiale : éthanol à 95% et/ou absolu ?

.....Fin.....